



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 24 816 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 G 77/42**  
C 08 G 77/38  
C 08 G 77/388  
C 08 G 77/44  
C 08 G 18/61

②1 Aktenzeichen: 195 24 816.3  
②2 Anmeldetag: 7. 7. 95  
④3 Offenlegungstag: 9. 1. 97

DE 195 24 816 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Wagner, Roland, Dr., 12437 Berlin, DE; Richter,  
Lothar, Dr., 12555 Berlin, DE; Jänicke, Andrea, 12587  
Berlin, DE; Hennig, Annette, 10318 Berlin, DE;  
Reiners, Jürgen, Dr., 51373 Leverkusen, DE;  
Weißmüller, Joachim, Dr., 40789 Monheim, DE

⑤4 Hydroxylierte Siloxanblockcopolymere

⑤7 Die Erfindung betrifft hydroxylierte Siloxanblockcopolymere der Formel (I)  
$$-[\text{Sp-S-Sp-K}]_m-$$
  
in welcher  
Sp, S, K und m die in der Beschreibung angegebene  
Bedeutung haben,  
sowie deren Herstellung.

DE 195 24 816 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft hydroxylierte Siloxanblockcopolymere sowie deren Herstellung.

Es ist bekannt, in Blockcopolymere Siloxaneinheiten als weichmachende Segmente einzufügen. Die als Ausgangsstoffe benötigten Siloxane verfügen über  $\alpha,\omega$ -ständige Amino-, Hydroxy-, Halogen-, Carbonsäure- oder Epoxyfunktionen. Durch Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen mit  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Diisocyanaten, Dicarbonsäureanhydriden, Diaminen oder Diepoxiden können Polymere mit wiederkehrenden Amid-, Imid-, Ester-, Urethan- oder Amineinheiten synthetisiert werden. Durch gezielte Auswahl von Art und Länge der Siloxan- und Kohlenwasserstoffblöcke können wesentliche Parameter, wie Elastizität, Festigkeit, Löslichkeit in organischen Medien und Verträglichkeit mit anderen Polymeren gezielt eingestellt werden. Advances in Polymer Science, 86, Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization: I. Yilgör, J.E. McGrath, Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of Recent Developments, Springer Verlag 1978).

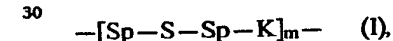
Für medizinische Anwendungen sind Siloxaneinheiten enthaltende spezielle Blockcopolymere bekannt geworden, die als biologisch leicht abbaubares Strukturelement Milchsäurepolyestersegmente enthalten (Xth Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Poznan 1993, Abstracts of Lectures and Oral & Poster Contributions, S. 173, Poster 49). Analoge Blockcopolymere mit Polypeptidsegmenten sind ebenfalls synthetisiert worden (Y. Imanishi, T. Kumaki, IUPAC 28th Int. Symp. on Macromole, Armherst 1982, Proc., S. 389).

Nachteilig an den beiden letztgenannten Lösungen ist die aufwendige separate Herstellung definierter adäquat  $\alpha,\omega$ -funktionalisierter Polyester- bzw. Polypeptidsequenzen.

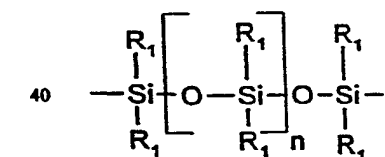
In den DE 43 18 536, DE 43 18 537 und DE 43 18 539 werden u. a. grenzflächenaktive  $\alpha,\omega$ -saccharidmodifizierte Siloxane beschrieben, die an den Kettenenden über reaktive Hydroxyl- und gegebenenfalls Aminogruppen verfügen.

Aufgabe der Erfindung ist es, diese Moleküle mit entsprechend  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Kohlenwasserstoffen in Blockcopolymere zu überführen, die zwischen den Siloxan- und Kohlenwasserstoffsegmenten über hydrophilisierende und gleichzeitig einen erleichterten biologischen Abbau induzierende hydroxylierte Kohlenwasserstoffstrukturen verknüpft sind.

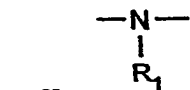
Gegenstand der Erfindung sind Siloxanstrukturen enthaltende Blockcopolymere, die zwischen Siloxan- und Kohlenwasserstoffsegmenten über hydroxylierte Kohlenwasserstoffstrukturen verknüpft sind, enthaltend Strukturelemente der Formel (I)



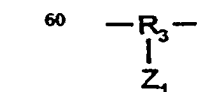
in der  
m = 2 bis 100  
S =



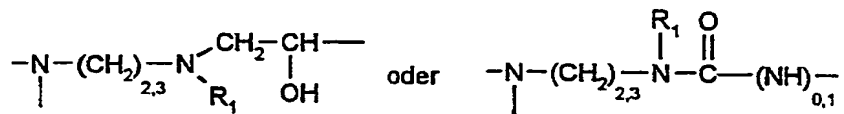
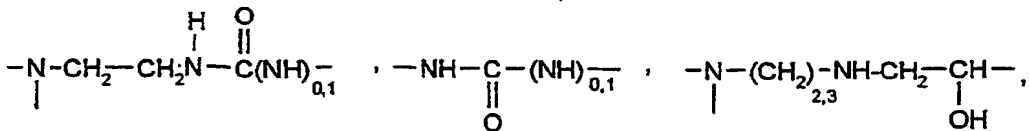
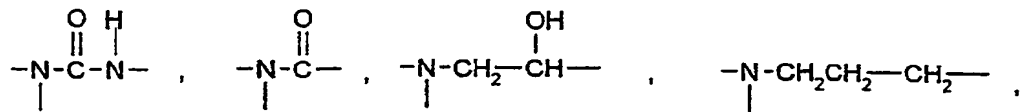
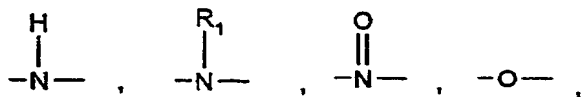
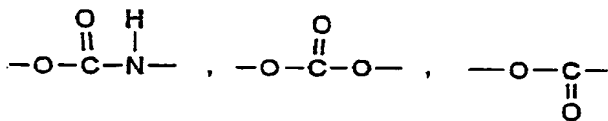
wobei  
R<sub>1</sub> = C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub> Alkyl oder Aryl,  
n = 0 bis 100 bedeuten,  
K = C<sub>4</sub> bis C<sub>100</sub> Alkylen, Arylen,  $\alpha,\omega$ -(Bisalkylen)polyoxyalkylen, und  
Sp = -R<sub>2</sub>-Z- bedeuten, wobei  
R<sub>2</sub> einen zweiwertigen C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest darstellt der durch -O-, -NH- oder



unterbrochen sein kann,  
Z für



oder -R<sub>4</sub>-Z<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>- steht, mit  
R<sub>3</sub> =


$$R_4 =$$

$$R_5 =$$


Z<sub>1</sub> = ringförmige und/oder geradkettige mono- oder polyhydroxylierte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 18 C-Atomen, die durch gegebenenfalls Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylen- oder Alkyleneinheiten mit 2 bis 22 C-Atomen substituiert sind, und

Z<sub>2</sub> = ringförmige und/oder geradkettige mono- oder polyhydroxylierte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 18 C-Atomen.

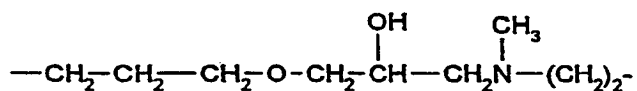
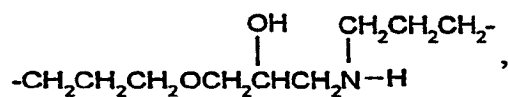
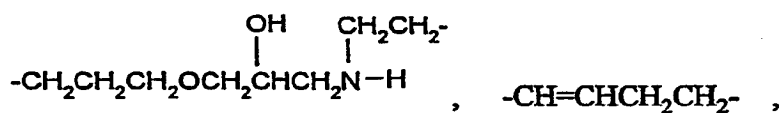
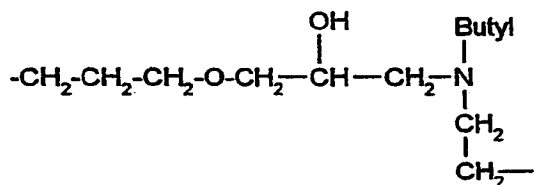
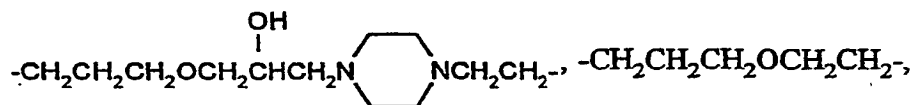
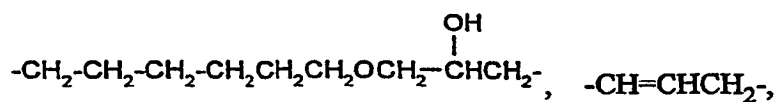
$m = 2$  bis 50, vorzugsweise 2 bis 20,

$R_1 = C_1$  bis  $C_6$  Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Phenyl,

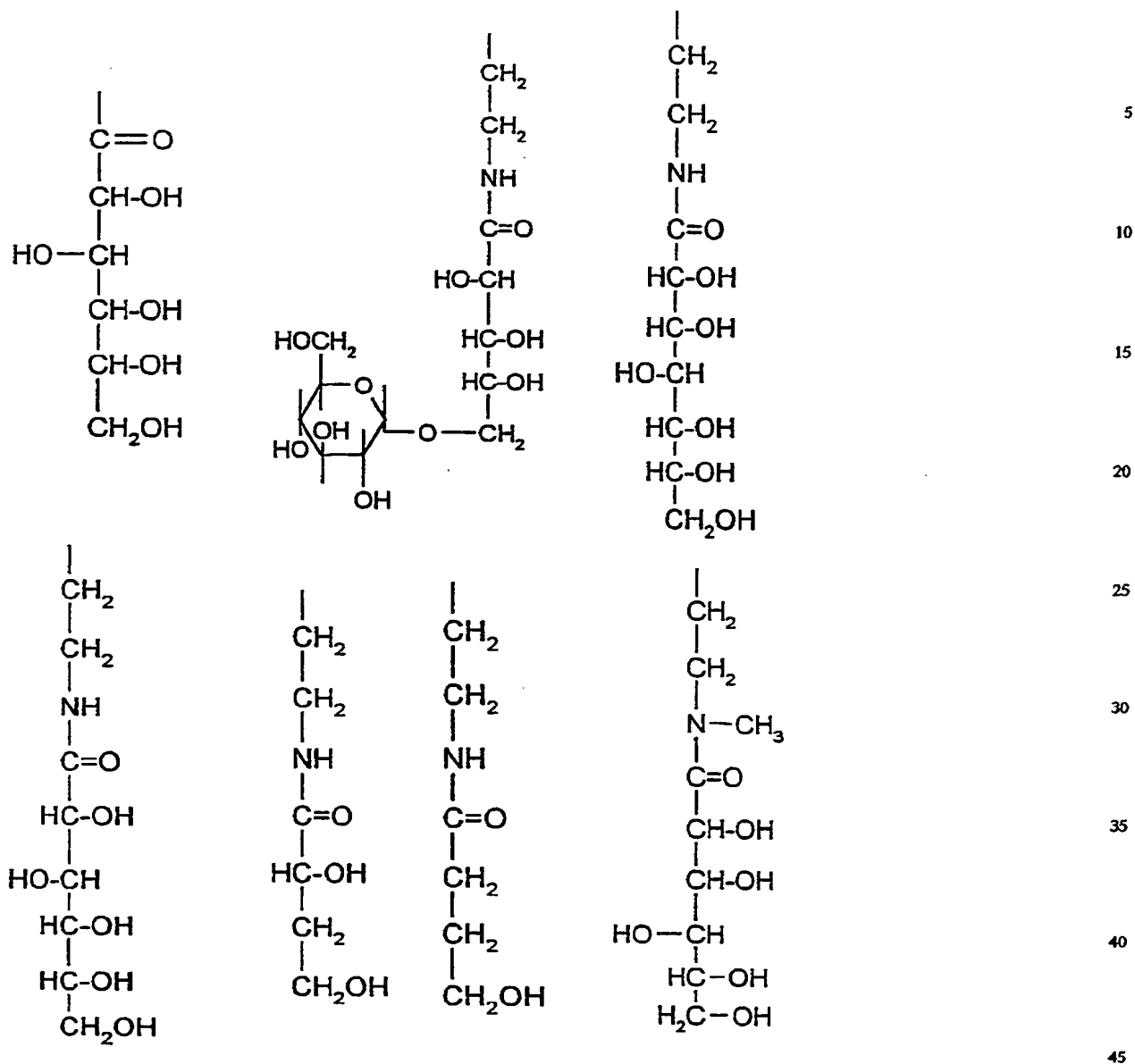
**n = 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 40, besonders bevorzugt 0 bis 20, speziell 0 bis 10,**

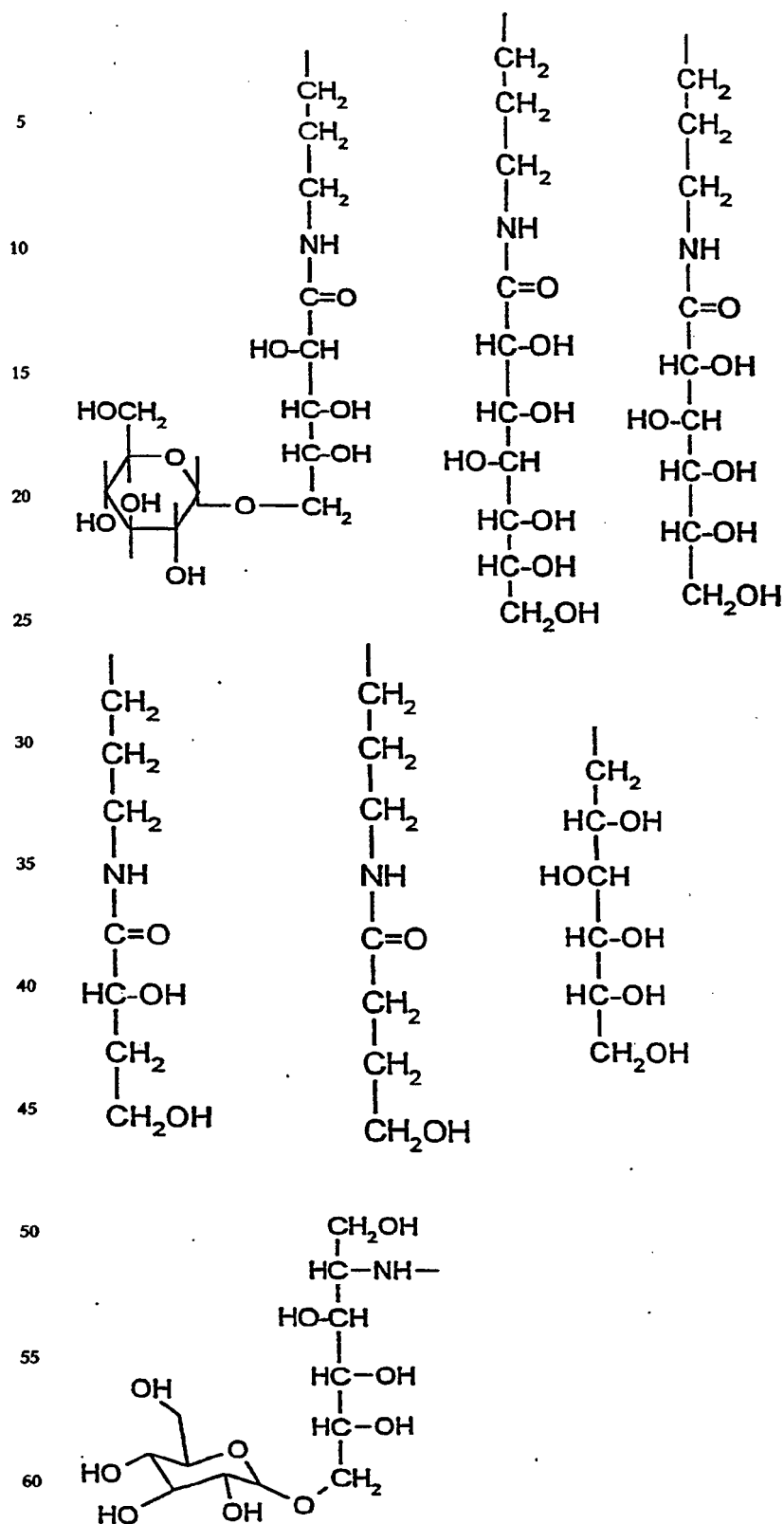
K = C<sub>4</sub> bis C<sub>50</sub>Alkylen, Arylen, α,ω-(Bisalkylen)polyoxyalkylen,

$$R_2 =$$

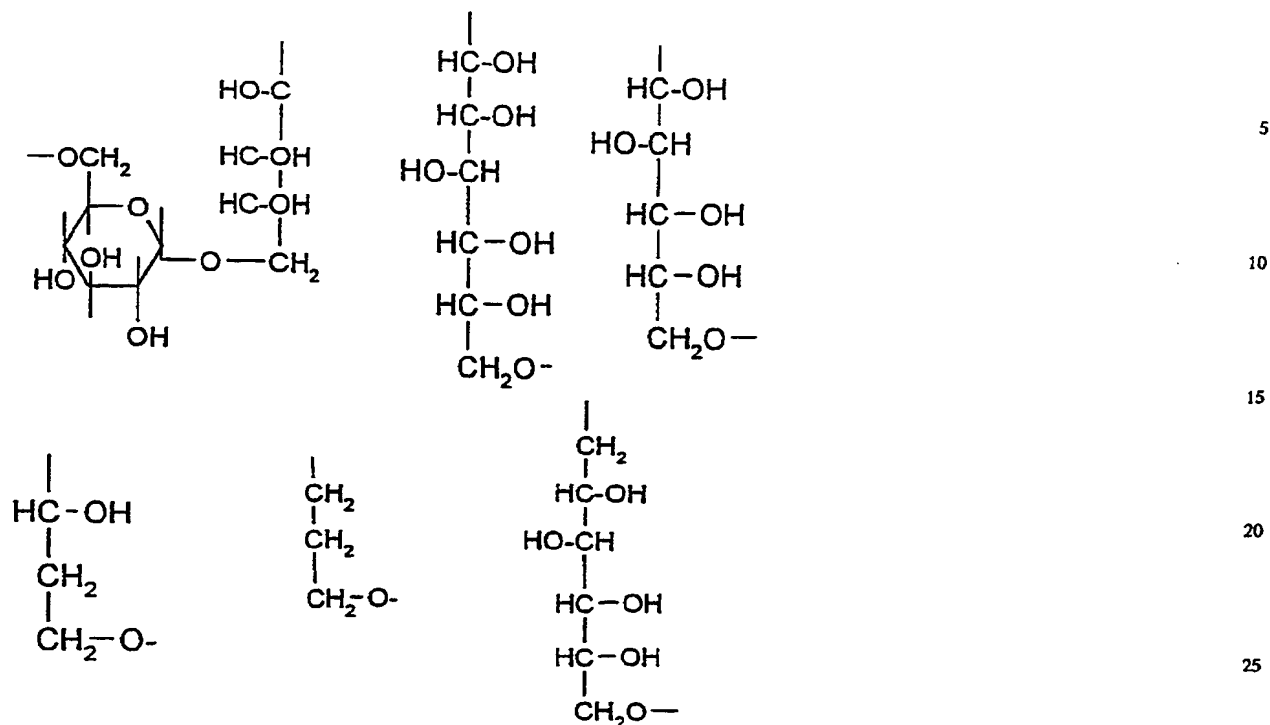


$Z_1$  = mono- oder polyhydroxysubstituierte Arylreste, Alkylenamido- oder Alkylenamino-Reste mit 5 bis 16 C-Atomen, insbesondere





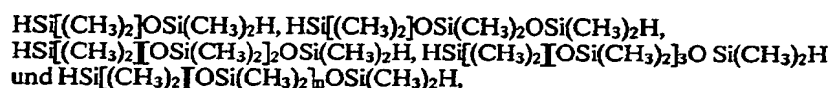
65  $Z_2$  = geradkettige und/oder ringförmige mono- oder polyhydroxylierte Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 13 C-Atomen, insbesondere solche, die sich von Pentosen und Hexosen bzw. deren Oligomeren, speziell den Saccharidcarbonsäuren und deren Estern, z. B. Lactonen, den Aminosacchariden und hydrierten Sacchariden, den Glycosiden, oder von Mono- und Dihydroxycarbonsäuren und deren Lactonen, wie z. B.



**ableiten.**

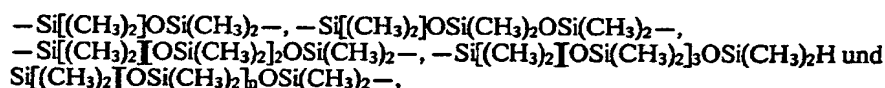
Die an den vorstehend exemplarisch aufgeführten Strukturelementen Z<sub>2</sub> erkennbaren Verknüpfungsstellen mit dem Element R<sub>5</sub> stellen für Systeme mit mehreren Hydroxylgruppen nur eine der gleichberechtigt möglichen Verknüpfungen dar. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß in polyhydroxylierten Systemen die Verknüpfung der Blöcke über unterschiedliche Hydroxylgruppen erfolgen kann.

Bevorzugt werden folgende  $\alpha,\omega$ -funktionalisierte H-Siloxane als Ausgangsstoffe verwendet:



wobei n die Bedeutung wie oben hat.

Sofern nicht kommerziell erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z. B. durch Äquilibrierung, hergestellt werden (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82–84). Aus der Aufstellung der bevorzugt zu verwendenden H-Siloxane folgt, daß das Strukturelement S in der allgemeinen Formel (I) beispielhaft und vorzugsweise durch die Strukturen



wobei  $n$  die Bedeutung wie oben hat, vertreten wird.

Der das Siloxan und eine hydroxylierte Struktureinheit verbindende Spacer  $-R_2-Z-$  wird bevorzugt durch katalytische Addition hydroxy-, epoxy-, amino-, oder säureanhydridfunktionalisierter Alkene oder Alkine an die Si-H terminierten Siloxane in das Molekül eingebracht (Hydrosilylierung). Als Beispiele seien Butindiol, Propinol, Allylalkohol, Allylglycol, Allylglycidether und Norbornendicarbonsäureanhydrid benannt.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, diese Spacer zur Eigenschaftsabstimmung des Gesamtmoleküls durch Folgereaktionen weiterführend abzuwandeln. So ist es z. B. möglich, epoxyfunktionalisierte Spacer-Strukturen mit Aminen, wie z. B. Ethylendiamin, 1,2-Propyldiamin und 1,3-Propyldiamin zur Reaktion zu bringen. Aus dieser Synthesvariante ergibt sich die Wahlmöglichkeit, den hydroxylierten Kohlenwasserstoffrest als Verbindungsglied zwischen Siloxan- und Kohlenwasserstoffblock zu nutzen (Element Z<sub>2</sub>), oder aber den hydroxylierten Kohlenwasserstoffrest in unmittelbarer Nachbarschaft zur Verbindungsstelle beider Blöcke zu positionieren (Element Z<sub>1</sub>).

Auf der anderen Seite ist es möglich, die endgültige Konstitution des Spacers durch vorgelagerte Reaktionen geeigneter Saccharidderivate mit Spacerteilen zu steuern. So können besonders durch Reaktionen von Zucker-Lactonen mit Di-, Tri- und Tetraminen verschiedenartig substituierte Saccharidderivate (Amide) erzeugt werden, wobei die Substituenten in Folgereaktionen zu Spacerteilen werden. Als Beispiele für die bevorzugten primär/sekundären und primär/sekundär/tertiären Amine seien Diethylentriamin, Dipropylentriamin, N(2-Aminoethyl)piperazin und 2-Aminoethylethanolamin benannt.

Besonders die Verwendung von Aminen mit mehr als einer primären Aminofunktion eröffnet die Möglichkeit, unabhängig von der Zahl der Hydroxylgruppen des hydroxylierten Kohlenwasserstoffrestes gezielt Verzweigungs- und Vernetzungsstellen im Molekül anzulegen. Eine analoge Möglichkeit eröffnet sich bei Verwendung von Säureanhydriden durch Veresterung beider Säurefunktionen.

Ausgangsstoffe für die durch die Strukturelemente  $Z_1$  und  $Z_2$  repräsentierten geradkettigen und/oder ringförmigen mono- oder polyhydroxylierten Kohlenwasserstoffreste sind vorzugsweise reduzierende Mono-, Di-, oder Trisaccharide, wie z. B. Glucose, Maltose und Raffinose, reduzierte Saccharide, wie z. B. Sorbit, natürliche Aminosaccharide, wie z. B. Glucosamin, durch reduktive Aminierung darstellbare Aminosaccharide, z. B. Glucamin, Isomaltamin, N-Alkylglucamine, speziell N-Methylglucamin, N-(2-Hydroxyethyl)glucamin, oxydierte Saccharide, speziell Saccharidcarbonsäuren und deren Ester, insbesondere deren Lactone, z. B. Gluconsäure, Heptagluconsäure, Glucopyranosylarabonsäure, Gluconsäure- $\delta$ -lacton, Heptagluconsäure- $\gamma$ -lacton, Glucopyranosylarabonsäurelacton.

Weiterhin können als geeignete Ausgangsstoffe Substanzen verwandt werden, in denen ein Zwischenglied den Saccharidteil von einer geeigneten funktionellen Gruppe, z. B. Aldehydfunktion oder Lactongruppierung trennt. Exemplarisch seien Glucosyloxymethylfurfural und Esculin benannt.

Als Strukturelemente  $Z_1$  und  $Z_2$  sind Mono- oder Dihydroxycarbonsäuren, speziell deren Ester, insbesondere deren Lactone wie  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -butyrolacton bevorzugt.

Es ergeben sich folgende bevorzugte Reaktionswege für die Synthesen der hydroxymodifizierten Siloxan-komponente:

- 1) reduktive Aminierung von reduzierenden Sacchariden oder Aldehydgruppen enthaltenden Saccharidderivaten (Glucosyloxymethylfurfural) mit  $\alpha,\omega$ -aminofunktionalisierten Siloxanen
- 2) Öffnung von Säureanhydridgruppen  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Siloxanen durch reduzierende und reduzierte Saccharide, sowie Aminosaccharide,
- 3) Addition von  $\alpha,\omega$ -H-Siloxanen an olefinisch bzw. acetylenisch ungesättigte Saccharidderivate (z. B. Glycoside),
- 4) Amidierung von Saccharidcarbonsäurelactonen durch  $\alpha,\omega$ -Aminosiloxane,
- 5) Addition von  $\alpha,\omega$ -epoxymodifizierten Siloxanen an Aminosaccharide oder aminoalkylamidmodifizierte Saccharide.

Die Reaktionen zur Erzeugung der modifizierten Siloxan-komponenten werden, je nach Reaktanden, bei  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+150^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei Anwendung eines Lösungsmittels sind niedere Alkohole, Ether, Ketone, Nitrile, Nitroalkane, Ester, Amide, Sulfoxide, halogenierte Kohlenwasserstoffe und Wasser bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol und Wasser.

Für den Fall reduktiver Aminierungen in Gegenwart von Wasserstoff erfolgen die Reaktionen bei  $50^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$  und einem Wasserstoffdruck von 1 bis 300 bar. Eine Zwischenisolierung der intermediär entstehenden Schiff'schen Basen ist nicht notwendig.

Die polyhydroxylierten modifizierten Polysiloxane enthalten neben den OH-Gruppen der Saccharid-Einheit, sekundäre/primäre Aminogruppen.

Die zur Einführung des Strukturelementes K dienenden  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Kohlenwasserstoffreste sind vorzugsweise aus der Gruppe der Diisocyanate, Diamine, Diepoxide, Dicarbonsäure-Derivate. Geeignete Diisocyanate sind z. B. Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-4-isocyanato-4-methyl-cyclohexan, Cyclohexylendiisocyanat, Uretdione von Hexamethylendiisocyanat.

Geeignete Diamine sind z. B. Hexamethyldiamin, Ethylendiamin, Piperazin, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, Aminoethylpiperazin.

Geeignete Bisepoxide sind z. B. Butadiendiepid, Vinylcyclohexan-bisepoxid, Bisepoxypropylether, Ethylenglykoldiglycid-ether, Bisphenol A-diglycidylether, Bisglycidyl-harnstoff, Bisglycidyl-ethylenharnstoff.

Geeignete Dicarbonsäure-Derivate z. B. sind Anhydride der Bernsteinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Pyromellitsäure, Norbornendicarbonsäure und Ester und Säurechloride, insbesondere der Adipinsäure-, Sebacin-, Glutar-, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Decansäure.

Im Ergebnis der Reaktion mit den Hydroxylgruppen bzw. Aminogruppen der  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Siloxan-komponente werden Blockcopolymere erzeugt, in denen die Blöcke über Amin-, Amid-, Urethan-, Harnstoff-, Ester- und Ethergruppen miteinander verknüpft sind.

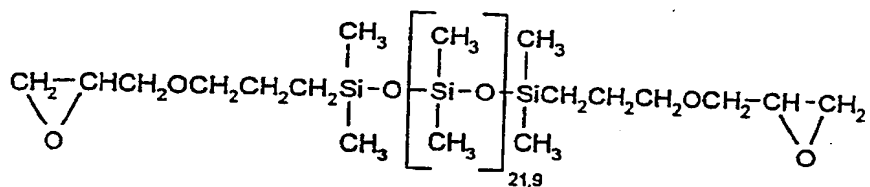
Diese Reaktionen werden unter an sich bekannten Bedingungen vollzogen: (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Ergänzungsband E20, Kapitel Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyamine).

Weitere Einzelheiten der Reaktionsdurchführung sind den Beispielen zu entnehmen.

#### Beispiel 1

0,257 g (0,002 mol) N(2-Aminoethyl)piperazin und 0,355 g (0,002 mol) Gluconsäure- $\delta$ -lacton werden in 25 ml i-Propanol für 5 Stunden in einem Stahlautoklaven auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Dann werden 1,98 g (0,001 mol, 0,002 mol Epoxygruppen) eines  $\alpha,\omega$ -epoxyfunktionalisierten Siloxans der durchschnittlichen Zusammensetzung:

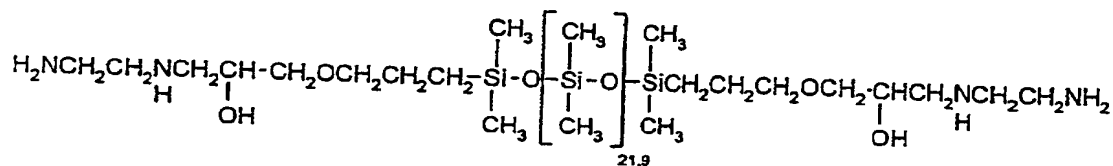




5

zudosiert und der Ansatz weitere 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es verbleiben 2,4 g eines gelben Pulvers. 10

## Beispiel 2a

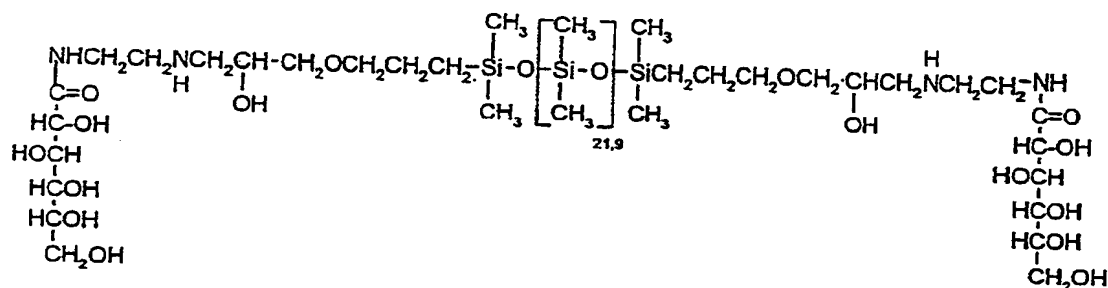


15

20

3 g (0,05 mol) Ethylendiamin werden in 5 ml i-Propanol gelöst und die Mischung auf Rückflußtemperatur erhitzt. In einer Zeitspanne von 5 Minuten werden 3 g (0,00151 mol) des bereits in Beispiel 1 genutzten  $\alpha,\omega$ -epoxy-modifizierten Siloxans zugetropft und die Reaktion für 30 Minuten bei Rückflußtemperatur fortgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion werden alle bis 90°C/1 mm Hg siedenden Bestandteile entfernt. Es verbleiben 3,2 g eines gegenüber dem Epoxysiloxan deutlich viskoserem hellgelben Öls. 25

## Beispiel 2b



30

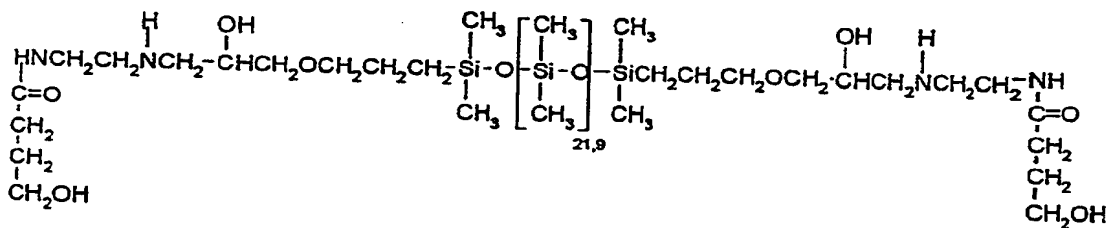
35

40

2,1 g (0,001 mol, 0,002 mol primäre Aminogruppen) des aminomodifizierten Siloxans gemäß Beispiel 2a werden in 25 ml i-Propanol bei Raumtemperatur gelöst und nachfolgend 0,335 g (0,002 mol) Gluconsäure- $\delta$ -lacton zugesetzt. Die Mischung wird nachfolgend für 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden 2,35 g eines hellgelben Pulvers isoliert. 45

## Beispiel 3

50



55

60

3 g (0,00142 mol, 0,00284 mol primäre Aminogruppen) des aminomodifizierten Siloxans gemäß Beispiel 2a und 0,245 g (0,00284 mol)  $\gamma$ -Butyrolacton werden in Analogie zu Beispiel 2b zur Reaktion gebracht. Es werden 3,1 g einer hellgelben viskosen Flüssigkeit erhalten. 65

## Herstellung der erfindungsgemäßen Blockpolymere

## Beispiel A

- 5 0,001 mol des aminomodifizierten Polysiloxans aus Beispiel 1 werden in 150 ml Isopropanol gelöst und zu 0,001 mol Hexamethyldiisocyanat gegeben. Nach 6 h bei 50°C werden 100 ml H<sub>2</sub>O eingerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält ein Polyharnstoffpolyol, das mit weiterem Polyisocyanat aushärtet werden kann. Diese Polyole können z. B. Schaumstoffen als Polyol-Komponente zugesetzt werden.

## Beispiel B

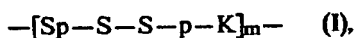
- 10 0,001 mol des Polysiloxans gemäß Beispiel 2b werden mit 0,001 mol Adipinsäuredimethylester versetzt. Unter Rühren wird die Temperatur auf 150°C erhöht, wobei Methanol abdestilliert. Man erhält eine viskose Schmelze, die sich in H<sub>2</sub>O dispergieren läßt. Die Produkte eignen sich als Additive für wäßrige Lacksysteme, wobei sie  
15 wegen der hohen OH-Funktionalität mit Polyisocyanaten versetzbar sind.

## Beispiel C

- 20 0,001 mol des Produkts aus Beispiel 3 werden in 25 ml Isopropanol gelöst. Nach Zugabe von Wasser (25 ml) wird mit 0,0003 mol Ethylenglykoldiglycidether bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Das Produkt wird auf pH 4 angesäuert (Ameisensäure). Man erhält eine Dispersion, die nach dem Auftrocknen einen flexiblen Film ergibt.

## Patentansprüche

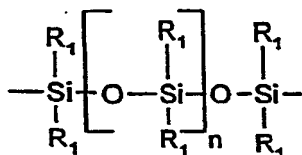
- 25 1. Hydroxylierte Siloxanblockcopolymere, mit Strukturelementen der allgemeinen Formel (I)



in der

30  $m = 2$  bis 100,

$S =$



40 wobei

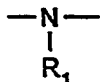
$\text{R}_1 = \text{C}_1$  bis  $\text{C}_{22}$  Alkyl oder Aryl,

$n = 0$  bis 100 bedeuten,

$\text{K} = \text{C}_4$  bis  $\text{C}_{100}$  Alkylen, Arylen,  $\alpha, \omega$ -(Bisalkylen)polyoxyalkylen,

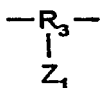
45  $\text{Sp} = -\text{R}_2-\text{Z}-$  bedeuten, wobei

$\text{R}_2$  einen zweiwertigen  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest darstellt der durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$  oder



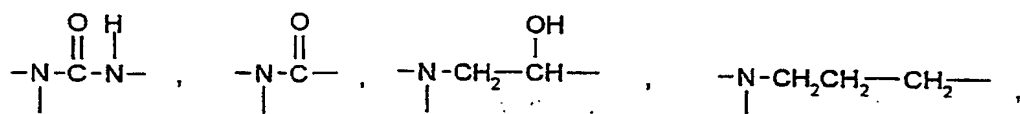
unterbrochen sein kann,

$\text{Z}$  für

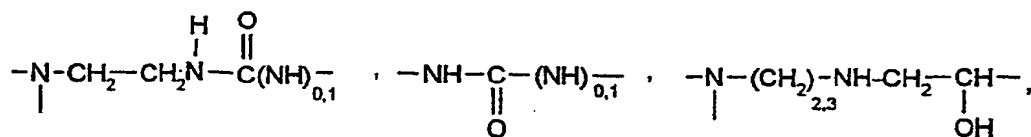


60 oder  $-\text{R}_4-\text{Z}_2-\text{R}_5-$  steht, mit

$\text{R}_3 =$

$R_3 =$ 

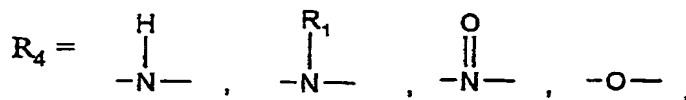
5



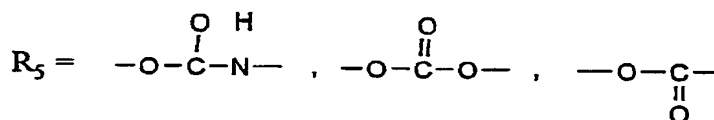
10



15



20



25

30

$Z_1$  = ringförmige und/oder geradkettige mono- oder polyhydroxylierte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 18 C-Atomen, die durch gegebenenfalls Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylen- oder Alkyleneinheiten mit 2 bis 22 C-Atomen substituiert sind, und

$Z_2$  = ringförmige und/oder geradkettige mono- oder polyhydroxylierte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 18 C-Atomen. 35

2. Hydroxylierte Siloxanblockcopolymere der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher  $m = 2$  bis 50, vorzugsweise 2 bis 20,

$R_1 = C_1$  bis  $C_6$  Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Phenyl,

$n = 0$  bis 80, vorzugsweise 0 bis 40, besonders bevorzugt 0 bis 20, speziell 0 bis 10, 40

$R_2 =$

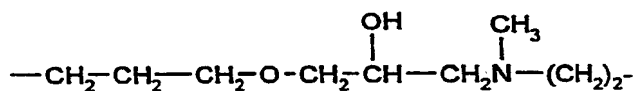
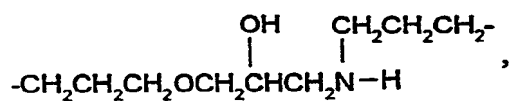
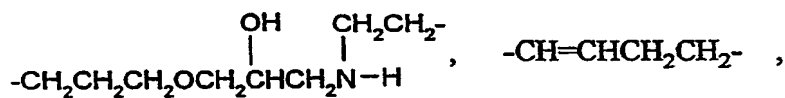
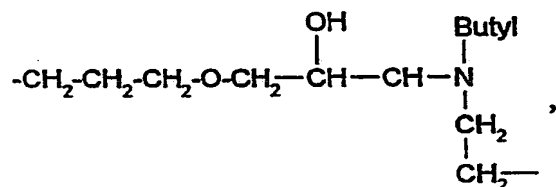
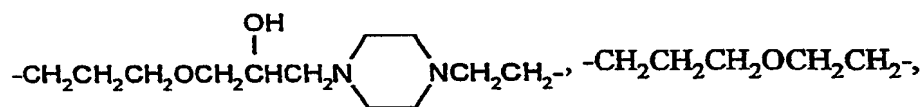
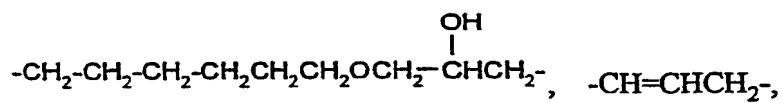
45

50

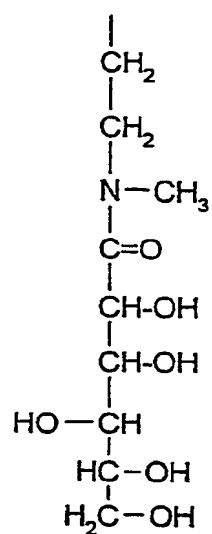
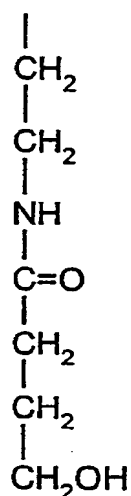
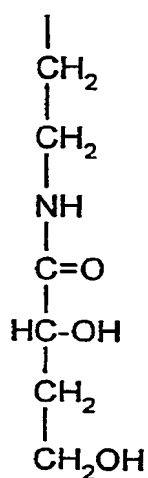
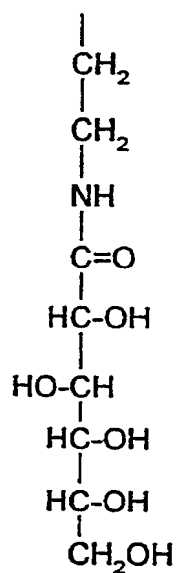
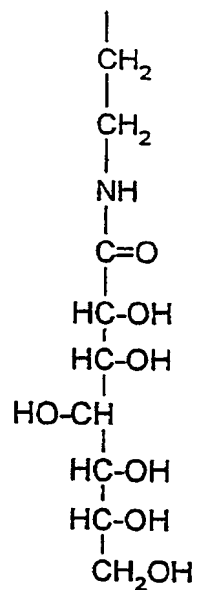
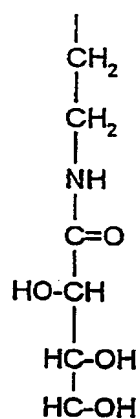
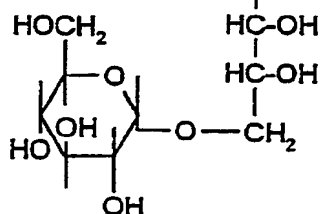
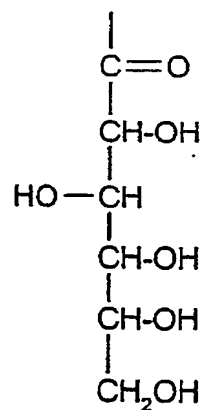
55

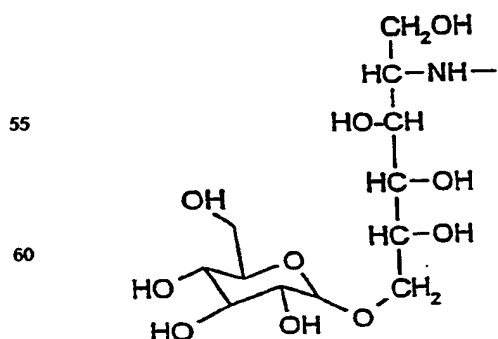
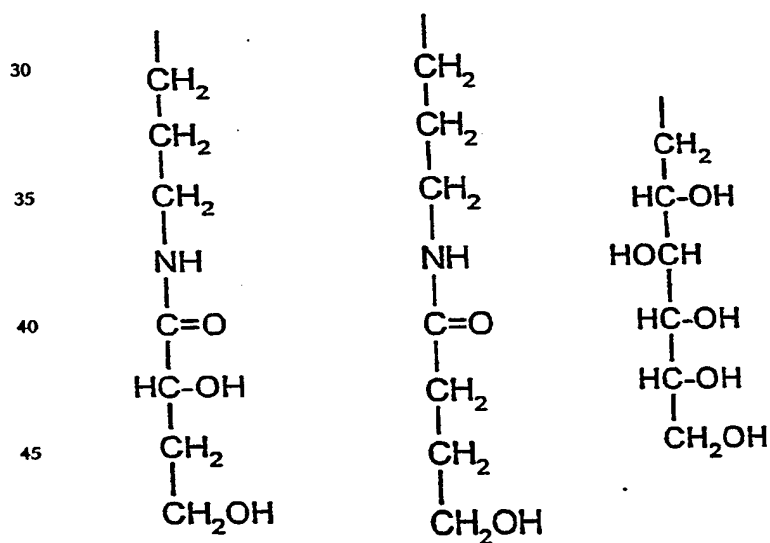
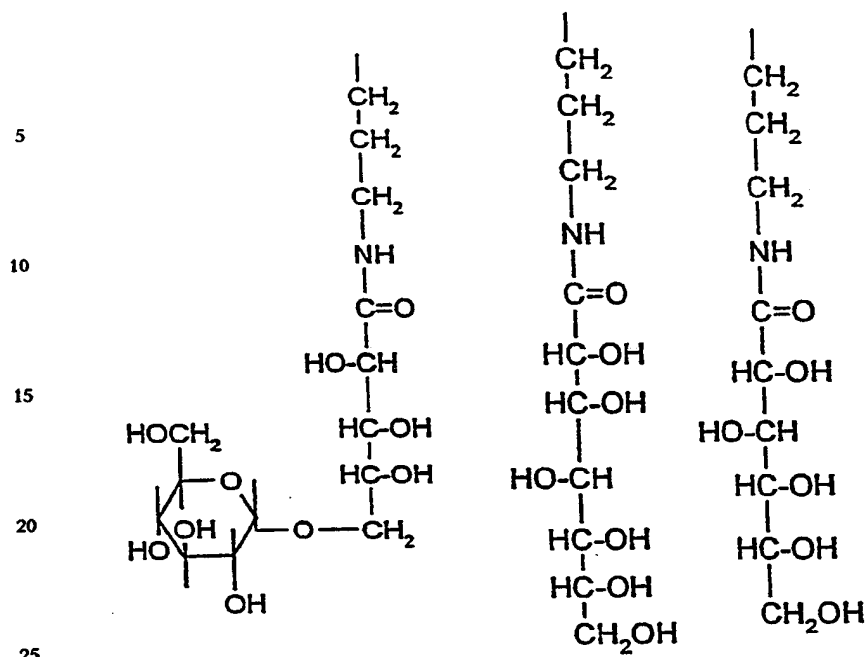
60

65



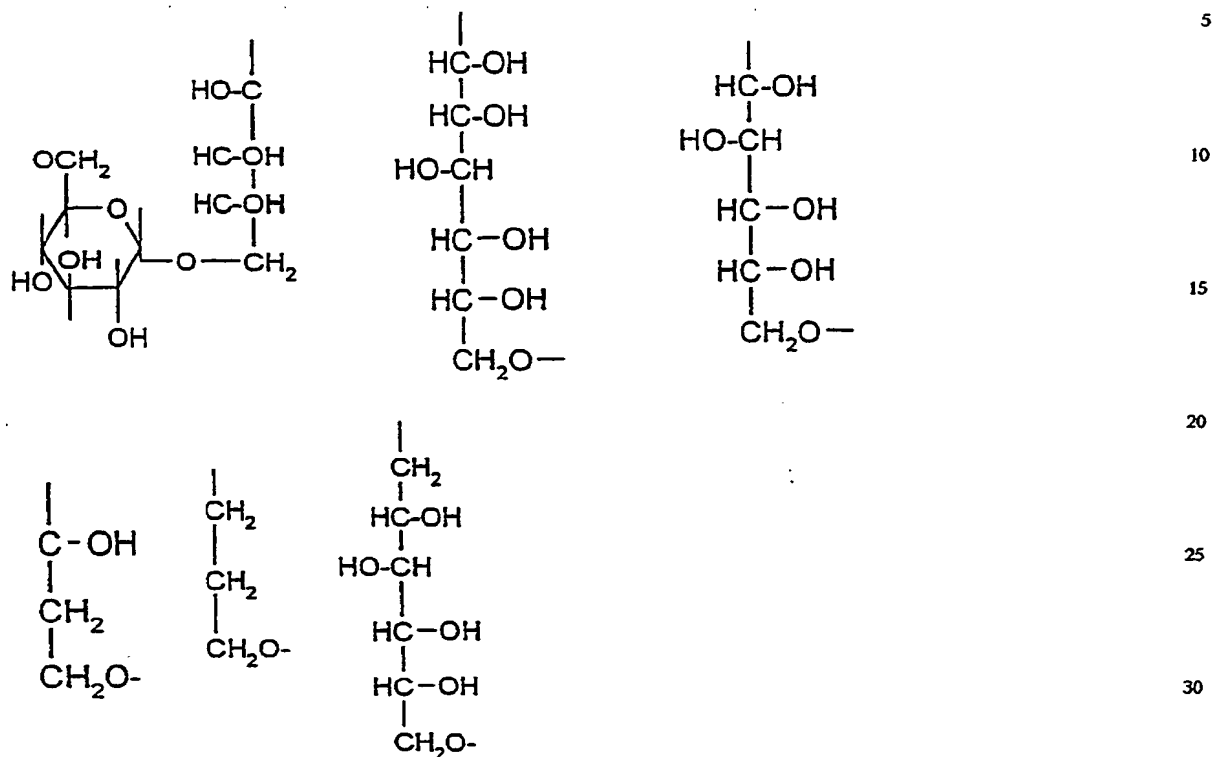
$Z_1$  = mono- oder polyhydroxysubstituierte Arylreste, Alkylenamido- oder Alkylenamino-Reste mit 5 bis 16 C-Atomen, insbesondere





$Z_2$  = geradkettige und/oder ringförmige mono- oder polyhydroxylierte Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 13 C-Atomen, insbesondere solche, die sich von Pentosen und Hexosen bzw. deren Oligomeren, speziell den Saccharidcarbonsäuren und deren Estern, z. B. Lactonen, den Aminosacchariden und hydrierten Sacchari-

den, den Glycosiden, oder von Mono- und Dihydroxycarbonsäuren und deren Lactonen ableiten, ganz speziell



bedeuten.

3. Hydroxylierte Siloxanblockcopolymere, gemäß Anspruch 1 oder 2, in welcher S für

$-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ ,  
 $-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

und

$-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$  steht.

4. Hydroxylierte Siloxanblockcopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß sich die mono- oder polyhydroxylierten geradkettigen und/oder ringförmigen Kohlenwasserstoffreste in den Strukturelementen  $Z_1$  und  $Z_2$  vorzugsweise von reduzierenden Mono-, Di-, oder Trisacchariden, wie z. B. Glucose, Maltose und Raffinose, reduzierten Saccharide, wie z. B. Sorbit, natürlichen Aminosacchariden, wie z. B. Glucosamin, durch reduktive Aminierung darstellbaren Aminosacchariden, z. B. Glucosamin durch reduktive Aminierung darstellbaren Aminosacchariden, z. B. Glucamin, Isomaltamin, N-Alkylglucamine, speziell N-Methylglucamin, N-(2-Hydroxyethyl)glucamin, oxydierten Sacchariden, speziell Saccharidcarbonsäuren und deren Ester, insbesondere deren Lactonen, z. B. Gluconsäure, Heptagluconsäure, Glucopyranosylarabonsäure, Gluconsäure- $\delta$ -lacton, Heptagluconsäure- $\gamma$ -lacton, Glucopyranosylarabonsäurelacton, von Substanzen, in denen ein Zwischenglied den Saccharidteil von einer geeigneten funktionellen Gruppe, z. B. Aldehydfunktion oder Lactongruppierung trennt, wie z. B. Glucosyloxymethylfurfural und Esculin, sowie Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, insbesondere deren Estern, wie  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -butyrolacton, ableiten.

- Leerseite -